Farbe und Konstitution von Oxychinonen und ihren Salzen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Baron Ernst von Rosen

aus **Reval** (Esthland).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1910.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und **Beckmann.**

Leipzig, den 24. Februar 1910.

Der Procancellar.

Rohn.

Nachstehende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. A. Hantzsch,

für die Anregung zu dieser Arbeit ebenso wie für die mir stets zuteil gewordene Unterstützung und das mir in reichem Maße bewiesene Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545812_0015

Inhalt.

Seite

I. Einleitung 7
II. Experimenteller Teil 9
A. Darstellung der Oxychinone, ihrer Salze, Ester und Acetate 9
1. Krokonsäure 9
2. p-Dioxychinon 9
3. p-Dichlordioxychinon 10
4. p-Dibromdioxychinon 15
5. p-Dialkyldioxychinon 15
6. Trichloroxychinon 16
7. 2-Oxy-α-naphtochinon 17
8. α-Oxyanthrachinon 18
9. β-Oxyanthrachinon 18
10. Alizarin 19
B. Optischer Vergleich der Oxychinone mit ihren Estern, Acetaten und Salzen 20
III. Diskussion der Resultate 34
Anhang: Über Trichinoyl und Rhodizonsäure 47

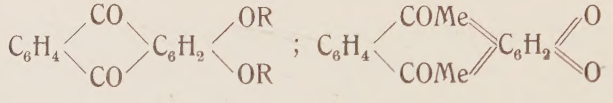
Einleitung.

Nach den zahlreichen Untersuchungen über die Farbänderungen stickstoffhaltiger Körper, z. B. der Nitrophenole und Oximidoketone, bei der Salzbildung lag es nahe, stickstofffreie Sauerstoffverbindungen in dieser Richtung zu studieren. Als besonders geeignete Objekte erschienen die Oxychinone: sie sind in großer Zahl bekannt, liefern also genügendes Vergleichsmaterial und bilden auch, wenigstens zum Teil, recht beständige Salze. Zudem sind sie auch für die Chemie der Farbstoffe von Wichtigkeit, da einige von ihnen entweder selbst bereits Farbstoffe sind, z. B. das Alizarin, oder doch Farbstoffe zu bilden vermögen. Ferner wiesen bereits allgemein bekannte Erscheinungen darauf hin, daß die Oxychinone sich beim Übergang in Salze und Ionen konstitutiv verändern, da z. B. die rotgelbe Chloranilsäure und das orange Alizarin violette bis blaue Salze und Ionen erzeugen, und da bisweilen ein und dasselbe Oxychinon mit farblosen Metallionen Salze von verschiedener Farbe liefert, z. B. Alizarin ein violettes Monocalciumsalz und ein hellrotes Monobaryumsalz, Chloranilsäure ein braunes Baryum- und ein rotes Kaliumsalz.

Der Versuch, diese Farbänderung im Sinne der Auxochromtheorie auf eine farbvertiefende Wirkung der Metalle zurückzuführen, ist in derartig einfacher Form keine Erklärung, sondern eine Umschreibung dieser Erscheinungen, die schon deshalb nicht richtig sein kann, weil manche Oxychinone, z. B. die Chloranilsäure, ihre Farbe schon durch Ionisation allein vertiefen. Demgegenüber suchte Perkin[1]) für das Alizarin und seine Metallsalze die Salzbildung

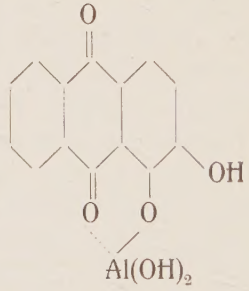
[1]) J. Lond. Chem. Soc. 1899 I, 453.

durch eine intramolekulare Umlagerung zu deuten, welcher Ansicht sich auch Hantzsch[1]) anschloß. Danach sind nur die gelben Alkyl- und Acylester echte Dioxyanthrachinonderivate, das freie rote Dioxyanthrachinon erscheint partiell und die violetten Farbstoffsalze total chinoid isomerisiert:



gelb violett.

Endlich deutet Werner[2]) neuerdings die Farblacke des Alizarins als innere Komplexsalze, was er z. B. für den roten basischen Aluminiumlack etwa folgendermaßen formuliert:



Ich habe nun eine ganze Reihe von Oxychinonen der Benzol-, Naphtalin- und Anthracenreihe, aber auch die Krokonsäure und ihre Salze mit farblosen Metallen untersucht, ihre Farbe in verschiedenen Lösungsmitteln und ihre Absorptionskurven genau festgestellt und miteinander verglichen.[3])

---

[1]) Berl. Ber. **39**, 3086 (1906).

[2]) Berl. Ber. **41**, 1062 (1908).

[3]) Ähnliche Erscheinungen wie die Oxychinone zeigen auch Dichlor- und Dibromchinondiacetessigester und -dimalonsäureester, deren Untersuchung von mir auch in Angriff genommen wurde. Sie sind selbst gelb und geben tiefblaue Salze und Salzlösungen, die aber so zersetzlich sind, daß ich die Untersuchung bald aufgeben mußte.

Experimenteller Teil.

A. Darstellung der Oxychinone, ihrer Salze, Ester und Acetate.

Begonnen sei mit der Beschreibung der einzelnen Oxychinone, ihrer Alkyl- und Acylderivate, sowie namentlich ihrer zum Teil sehr verschiedenfarbigen Salze.

1. Krokonsäure $C_5H_2O_5 + 3H_2O$

wurde nach den Angaben von Nietzki[1]) durch Oxydation von Diamidotetraoxybenzol mit frischgefälltem Mangansuperoxyd dargestellt. Die Salze sind bekanntlich, ebenso wie die Säure, intensiv gelb. Ich habe das Kalium-, Baryum- und Silbersalz dargestellt, jedoch keine andersfarbigen Modifikationen erhalten.

2. p-Dioxychinon

wurde nach Knövenagel und Bückel[2]) durch Verseifen von p-Dimethoxychinon dargestellt, jedoch nicht nach der Vorschrift durch Kochen mit Alkali, sondern durch Ausschütteln seiner ätherischen Lösung im Scheidetrichter mit verdünntem wässrigen Alkali bis zur fast vollständigen Entfärbung. Die abgetrennte wässrige Lösung wird angesäuert,

---

[1]) Berl. Ber. **26,** 2186 (1893).
[2]) Berl. Ber. **34,** 3993 (1901).

mit Äther ausgeschüttelt, aus dieser Lösung das Dioxychinon durch trockenes Ammoniak als Ammoniumsalz gefällt und schließlich durch verdünnte Salzsäure abgeschieden. Nach zwei- bis dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol und Auskochen mit Tierkohle ist es optisch rein.

Die von Nietzki[1]) angegebenen 2 Alkalisalzreihen, eine rote und eine orangegelbe, sind nach meinen Untersuchungen identisch. Zwar erscheinen die Salze aus ätherischer Lösung mit Alkalialkoholat gefällt bräunlich gelb, aus Wasser umkristallisiert rot, doch sind ihre Striche identisch. Im übrigen wurden die Angaben von Nietzki bestätigt.

3. p-Dichlordioxychinon (Chloranilsäure)

wurde in Form ihrer Salze am genauesten untersucht. Das in üblicher Weise dargestellte Präparat wurde bis zur optischen Reinheit, also so lange aus Wasser umkristallisiert, bis die zuerst ausgeschiedenen und die aus der Mutterlauge gewonnenen Kristalle denselben Extinktionskoeffizienten hatten. Während die rote Chloranilsäure sich bekanntlich in Wasser violett löst und ihre Lösungen in allen indifferenten Medien gelb sind, sind ihre alkoholischen Lösungen tiefrot, vermutlich weil sie ein Gleichgewicht der violetten Ionen und der gelben nicht dissoziierten Säure enthalten. Die Lösungen der Salze sind violett nicht nur in Wasser, sondern auch, so weit sie darin löslich sind, in Alkohol, Chloroform, Aceton und Pyridin.

Die Alkalisalze erwecken besonders Interesse durch ihre Existenz in zwei verschiedenfarbigen Modifikationen, die je nach der Darstellungsweise auftreten und auch in kristallwasserfreiem Zustande ihre Farbe behalten. Die eine Modifikation ist alsdann immer metastabil und geht bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, durch Erhitzen rasch

[1]) Berl. Ber. 21, 2374 1888).

in die andre, stabile, über. Zur sicheren Feststellung, daß die braunen und roten Salze tatsächlich verschiedene Individuen und nicht bloß durch Oberflächenfarbe von einander verschieden sind, wurden sie im Polarisationsmikroskop untersucht, wobei sich ergab, daß beide Formen wohlausgebildete Kristalle sind, die im auffallenden wie im durchfallenden Licht ihre Farbe bewahren.

Lithiumsalze.

a) Braunes Salz; kristallisiert aus der wässrigen Lösung in gut ausgebildeten Kristallen, die sich in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Pyridin weniger leicht mit violetter Farbe auflösen.

Analyse:

0,1916 g Sbst. verloren bei 110° 0,0480 g und gaben 0,0663 g Li_2SO_4.

$C_6Cl_2O_4Li_2 + 4H_2O$: Ber. 24,6 % H_2O; 4,7 % Li
Gef. 25,0 % H_2O; 4,4 % Li.

b) Violettes Salz; entsteht nur beim Fällen einer ätherischen Chloranilsäurelösung mit Lithiumalkoholat, hält aber alsdann hartnäckig Lithiumalkoholat zurück und konnte daher nicht analysenrein dargestellt werden. An feuchter Luft und auch beim Erwärmen in einem trockenen Luftstrom geht es rasch in das braune Salz über.

Natriumsalze.

a) Braunes Salz $+ 4H_2O$; kristallisiert als Tetrahydrat aus wässriger Lösung in schönen braunen oder rotbraunen Nadeln, die bei 110° ohne Farbveränderung wasserfrei werden. Strich gelbbraun. Ist fast unlöslich in Alkohol.

Analyse:

0,0701 g Sbst. verloren bei 110° 0,0153 g und gaben 0,0312 g Na_2SO_4.

$C_6Cl_2O_4Na_2 + 4H_2O$: Ber. 22,2 % H_2O; 14,2 % Na
Gef. 21,8 % H_2O; 14,4 % Na.

b) Ein hellrotes Alkoholat erhält man aus Äther-Alkohol, das an der Luft ohne Gewichtsveränderung sehr rasch in ein braunes Alkoholat übergeht. Doch gelang es mit einiger Vorsicht, bei raschem Arbeiten die Umwandlung bis zur Wägung aufzuhalten.

Analyse:

0,2128 g Sbst. verloren 0,0329 g.

$C_6Cl_2O_4Na_2 + C_2H_5OH$: Ber. 15,4 % Alkohol
Gef. 15,4 % Alkohol.

0,1286 g exsikkatortrockene Sbst.: 0,0720 g Na_2SO_4.

$C_6Cl_2O_4Na_2$: Ber. 18,2 % Na
Gef. 18,1 % Na.

Außer dem braunen Tetrahydrat soll sich nach Valeur[1]) noch ein schwarzes Hydrat mit $3H_2O$ bilden, wenn man die Lösung zum Sieden erhitzt. Mir ist es nicht gelungen, dieses Salz darzustellen; die schwärzlichen Produkte, die ich nach der angegebenen Methode erhielt, lieferten beim Ansäuern niemals so reine Chloranilsäure als das bekannte Tetrahydrat.

. Kaliumsalze.

a) Rotes Salz, das bereits bekannt war, kristallisiert aus der wässrigen Lösung mit zwei Molekülen Wasser. Das wasserfreie Salz ist hellrot, ebenso wie der Strich. Es ist in Alkohol ganz unlöslich.

b) Braunes Salz; entsteht als Dihydrat durch plötzliche Fällung einer konzentrierten wässrigen Lösung des roten Salzes mit einem großen Überschuß von Alkohol. Beim Stehen

[1]) Ann. chim. phys. **7**, XXI, 510 (1900).

unter der Mutterlauge, ebenso bei längerem Erhitzen des trockenen Salzes auf 200°, auch bei Luftabschluß unter Paraffin, wandelt es sich allmählich in die rote Modifikation um. An der Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig; erst nach mehreren Monaten zeigten sich rote Pünktchen in der braunen Masse. Bei 110° verliert es ohne Farbveränderung seine 2 Moleküle Kristallwasser. Der Strich ist hellbraun.

Analyse:

0,1333 g Sbst. verloren 0,0153 g und gaben 0,0711 g K_2SO_4.

$C_6Cl_2O_4K_2 + 2\,H_2O$: Ber. 11,2 % H_2O; 24.3 % K
Gef. 11,4 % H_2O; 23,9 % K.

Rubidiumsalze.

a) Rotes Salz; kristallisiert mit einem Molekül Wasser und ist dem Kaliumsalz ähnlich.

Analyse:

0,1354 g Sbst. verloren 0,0055 g und gaben 0,0906 g Rb_2SO_4.

$C_6Cl_2O_4Rb_2 + 1\,H_2O$: Ber. 4,5 % H_2O; 43,1 % Rb
Gef. 4,1 % H_2O; 42,8 % Rb.

b) Ein braunes Salz, das auf dieselbe Art wie das braune Kaliumsalz erhalten werden kann, ist sehr wenig stabil: schon beim Abfiltrieren wandelt es sich in die rote Modifikation um.

Cäsiumsalze.

a) Rotes Salz, aus der wässrigen Lösung mit einem Molekül Wasser kristallisierend, ist den beiden vorhergehenden Salzen sehr ähnlich.

Analyse:

0,1344 g Sbst. verloren 0,0050 g und gaben 0,0985 g Cs_2SO_4.

$C_6Cl_2O_4Cs_2 + 1\,H_2O$: Ber. 3,7 % H_2O; 54,2 % Cs
Gef. 3,7 % H_2O; 53,8 % Cs.

b) Durch Fällung mit Alkohol scheidet sich kein braunes, sondern ein höchst merkwürdiges schmutzig grauweißes Salz ab. Unter der Mutterlauge wandelt es sich langsam in die rote Modifikation um, in trockenem Zustande ist es beständig.

Analyse:

0,1361 g Sbst. verloren 0,0049 g.

$C_6Cl_2O_4Cs_2 + 1\,H_2O$: Ber. 3,7% H_2O
Gef. 3,6% H_2O.

Salze von Ammonbasen.

Das Ammoniumsalz ist tiefrot, ähnlich dem Kaliumsalz. Außerdem habe ich noch die Salze von Alkylaminen, Benzilamin, Pyridin und Piperidin dargestellt. Sie zeigen verschiedene Schattierungen von dunkelrot bis hellrosa; beispielsweise ist das Tetramethylammoniumsalz leuchtend karmoisinrot, das Tetraäthylammoniumsalz dunkel violettrot. Zwei Modifikationen desselben Salzes wurden bisher nicht beobachtet. Sie sind außer in Wasser und Alkohol zum Teil auch in Aceton und Chloroform mit violetter Farbe löslich.

Erdalkalisalze.

Außer dem schon von Erdmann beschriebenen rehbraunen Baryumsalz wurde noch das ihm sehr ähnliche Strontiumsalz, sowie das hellviolette Calciumsalz dargestellt.

Analyse des Calciumsalzes:

0,2321 g Sbst. verloren 0,0513 g.

$C_6Cl_2O_4Ca + 4\,H_2O$: Ber. 22,6% H_2O
Gef. 22,1% H_2O.

Das Zink- und das Cadmium-Salz
sind eigentümlich mißfarbig, graugrün.

Analyse des Cadmiumsalzes:

0,2093 g Sbst. verloren 0,0385 g.

$C_6Cl_2O_4Cd + 4\,H_2O$: Ber. 18,4% H_2O

Gef. 18,4% H_2O.

Das Thalliumsalz fällt beim Versetzen einer wässrigen Lösung von Chloranilat mit Thalliumkarbonat zuerst braun aus und wird dann graugrün. Es war sehr unscheinbar und zu weiterer Untersuchung wenig einladend.

Das Silbersalz ist, wie das Bleisalz, braun. Es löst sich in Pyridin rot auf und kristallisiert aus dieser Lösung mit 4 Molekülen Pyridin in schönen tiefroten Kristallen, die bei 125° das Lösungsmittel verlieren und unverändertes braunes chloranilsaures Silber zurückliefern.

Analyse:

0,1163 g Sbst. verloren bei 125° 0,0493 g.

$C_6Cl_2O_4Ag_2 + 4\,Py$: Ber. 42,8% Py

Gef. 42,4% Py.

4. p-Dibromdioxychinon (Bromanilsäure)

lieferte ganz ähnliche Salze, wie die Chloranilsäure; so z. B. eine braune und eine rote Modifikation des Kaliumsalzes. Deshalb wurde ihre weitere Untersuchung abgebrochen.

5. p-Dimethyl-, p-Diäthyl- und p-Diphenyl-Dioxychinon

wurden nach der Vorschrift von Fichter[1]) dargestellt, mit Tierkohle ausgekocht und aus Eisessig mehrmals umkristallisiert. In Wasser sind sie nur sehr wenig mit schwach violetter Farbe löslich. Die alkalischen Lösungen sind violett und liefern auch durch Auskristallisieren oder Fällung

[1]) Ann. Chem. **361**, 363 (1908).

intensiv violette Salze. Merkwürdigerweise fällt beim Versetzen der ätherischen Lösung dieser Dioxychinone mit Alkalialkoholat ein schmutzig grünes Salz aus, das an der Luft rasch violett wird. Doch zersetzen sich auch die violetten Salze so rasch durch die Kohlensäure der Luft, daß genauere Untersuchungen nicht möglich waren. Das Silbersalz ist braun.

6. Trichloroxychinon

wurde nach Zincke und Schaum[1]) zuerst in roten Kristallen mit 1 Mol. Benzol, Eisessig, Naphtalin u. a. erhalten, die aber sehr bald unter Verlust des Lösungsmittels zu einem gelben Pulver zerfallen.

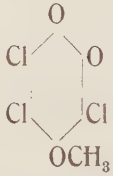
Analyse der Essigsäureverbindung:

0,1792 g Sbst. verloren im Exsikkator 0,0369 g.

$C_6Cl_3O_3H + CH_3COOH$: Ber. 20,9% CH_3COOH

Gef. 20,6% CH_3COOH.

Möglicherweise ist die rote Form ein Orthochinon, da ja bekanntlich Orthochinone leicht Additionsverbindungen mit verschiedenen Lösungsmitteln geben. Hierfür spricht auch die Beobachtung von Zincke und Schaum[2]), wonach der Methyläther des Trichlororthochinons als Orthochinon-Derivat



beim Verseifen mit Säuren primär eine dunkelrote instabile Lösung gibt, die sich bald aufhellt und erst dann

[1]) Berl. Ber. **27**, 537 (1894).

[2]) loc. cit.

das p-Chinon ausscheidet. Das Trichloroxychinon löst sich in indifferenten Medien gelb, in Wasser violett auf. Die wässrige Lösung wird durch Säurezusatz schwach gelb, beim Neutralisieren wieder violett.

Die violetten Salze sind schwer rein darzustellen, da sie hartnäckig Alkali zurückhalten. Nur das Ammoniumsalz konnte durch Fällung der ätherischen Säurelösung mit trockenem Ammoniak fast analysenrein erhalten werden.

Analyse:

0,1038 g Sbst. verloren bei 110° 0,0067 g.

$C_6Cl_3O_3NH_4$: Ber. 6,9% NH_3
Gef. 6,4% NH_3.

Mit einem geringen Überschuß von Alkali entfärbt sich die violette Salzlösung, mit Alkalialkoholat wird sie gelb und scheidet ein zitronengelbes Produkt ab, das ungefähr der Formel $C_6Cl_3O_2OH + KOC_2H_5$ entspricht. In alkalischer Lösung verwandelt sich Trichloroxychinon ziemlich rasch in Chloranilsäure.

7. β-Oxy-α-naphtochinon (Naphtalinsäure)

wurde nach dem von Diehl und Merz[1]) modifizierten Verfahren von Graebe und Ludwig[2]) dargestellt. Das Rohprodukt wurde in Äther gelöst und daraus mit trockenem Ammoniak als Ammoniumsalz gefällt, welches beim Ansäuern die Säure in ziemlich reinem Zustande lieferte. Nach mehrmaligem Auskochen mit Tierkohle und Umkristallisieren aus Alkohol erschien sie in hellgelben Kristallen. Die Salze sind meist leuchtend rot. Eigentümlicherweise ist das bordeauxrote Lithiumsalz viel dunkler als das ziegelrote Kaliumsalz.

[1]) Ann. Chem. **154**, 303 (1870).
[2]) Berl. Ber. **11**, 1314 (1878).

Analyse des Kaliumsalzes:
0,1562 g Sbst.: 0,0649 g K_2SO_4.
$C_{10}H_5O_3K$: Ber. 18,3% K
Gef. 18,6% K.

Die wässrige Lösung ist rotgelb, in dünnen Schichten gelb.

Der Methylester wurde aus dem Silbersalz und Jodmethyl in ätherischer Lösung dargestellt. Er ist hellgelb, ähnlich der Säure.

8. α-Oxyanthrachinon

vom Schmelzpunkt 302° wurde aus einem von den Höchster Farbwerken freundlichst zur Verfügung gestellten Präparat „Erythrooxyanthrachinon" erhalten, das hauptsächlich die β-Verbindung, die α-Verbindung nur in geringer Menge enthielt. Die Trennung der beiden Isomeren erfolgte nach der Methode von Liebermann und Kostanecki[1]) über das Ammonsalz. Die α-Verbindung ist nach mehrmaligem Auskochen mit Tierkohle und Umkristallisieren aus Eisessig blaßgelb.

Die Alkalisalze sind tief violett, während ihre wässrigen und alkoholischen Lösungen hellrot sind. Das Baryum- und das Silbersalz sind hellrot. Salze und Lösungen werden leicht durch die Kohlensäure der Luft zersetzt.

Das Acetat wurde nach Liebermann[2]) dargestellt. Nach der Kristallisation aus Alkohol ist es fast farblos, ebenso wie seine Lösung.

Der blaßgelbe Methylester wurde aus dem Silbersalz und Jodmethyl erhalten.

9. β-Oxyanthrachinon (Erythrooxyanthrachinon).

Die β-Verbindung vom Schmelzpunkt 190° ist nach der Reinigung des Rohprodukts viel intensiver gelb als die α-Verbindung.

---

[1]) Ann. Chem. **240,** 246 (1887).
[2]) Berl. Ber. **15,** 1804 (1882).

Die Alkalisalze sind schwarz-violett, ihre alkoholischen Lösungen rot. Die wässrigen Lösungen sind weitgehend hydrolytisch gespalten und scheiden deshalb sofort Oxychinon ab. Das Baryumsalz ist rot. Alle diese Salze sind noch unbeständiger als die des α-Oxyanthrachinons.

Das Acetat, nach Liebermann[1]) dargestellt, ist viel heller gelb als die Säure.

10. Alizarin.

Das käufliche Kahlbaumsche Präparat wurde durch mehrmaliges Auskochen mit Tierkohle und Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt.

Die Dimetallsalze sind, wie bekannt, violett. Ihre Lösungen in Wasser und Alkohol sind ebenfalls violett, aber in indifferenten Medien und in Alkohol mit einem Überschuß von Alkalialkoholat blau. Die violette Farbe wird vermutlich durch Hydrolyse (bezw. Alkoholyse), und die dadurch bedingte Spaltung des Salzes in Monometallsalz und Alizarin hervorgerufen. Blau ist danach die eigentliche Farbe der nicht hydrolysierten, bezw. nicht alkoholysierten Salzlösungen.

Von den Monometallsalzen sind nach den Angaben Perkins[2]) die Alkalisalze schwarzviolett, das Baryumsalz hellrot. Letzteres soll sich bei 160° in eine violette Modifikation umwandeln. Ich habe es zur Pfrüfung dieser Angabe nochmals untersucht.

Analyse:

0,1156 g Sbst.: 0,0431 g $BaSO_4$.

$(C_{14}H_7O_4)_2Ba$: Ber. 22,3% Ba

Gef. 21,9% Ba.

Beim Erhitzen auf 160° verlor es durch Sublimation etwas Alizarin und wurde dann violett. Vermutlich verwandelt sich also das hellrote Monometallsalz beim Erhitzen

[1]) Berl. Ber. **15,** 1804 (1882).

[2]) J. Lond. Chem. Soc. 1899, I, 453.

teilweise in das violette Dimetallsalz; jedenfalls ist die Angabe Perkins, daß es sich um 2 Modifikationen handelt, nicht richtig.

Das Diacetat, nach Perkin[1]) dargestellt, ist blaßgelb, der Diäthylester, aus Dinatrium-Alizarin und Äthyljodid, ist orange.

Das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchungen ist der Nachweis der Existenz zweier verschiedenfarbiger Salzreihen bei allen Oxychinonen (außer dem p-Dioxychinon): einerseits bestehen tieffarbige (rote, violette bis blaue) Alkalisalze, andrerseits weniger farbige (braune, hellrote) Salze, die den freien Oxichinonen meist um so ähnlicher werden, je schwächer positiven Metallen (Erdalkalien—Silber) sie zugehören.

Vor allem aber ist die Existenz von „chromoisomeren" Salzen erwiesen, also von verschiedenfarbigen Formen eines und desselben Salzes, einer stabilen und einer labilen. Als Beispiele seien die chromoisomeren Salze der Chloranilsäure in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Chloranilsaures	Lithium	Natrium	Kalium	Rubidium	Cäsium
stabil	braun	braun	rot	rot	rot
labil	violett $+LiOC_2H_5$?	rot	braun	braun	grau

B. Optischer Vergleich der Oxychinone mit ihren Estern, Acetaten und Salzen.

Sämtliche Oxychinone lösen sich, ebenso wie ihre Acyl- und Alkylester in indifferenten, nichtdissoziierenden Medien gelb auf, während ihre dissoziierten Lösungen ebenso wie die ihrer Salze in allen Lösungsmitteln rot, violett oder blau sind. Die Lösungsfarben dieser Stoffe sind aus folgender Tabelle zu ersehen:

[1]) J. Lond. Chem. Soc. 1873, I, 21.

	Acylester	Alkylester	Freies Oxychinon		Salz
	in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln		in nicht dissoz. Medien	in Wasser	in Wasser und nicht dissoz. Medien
Krokonsäure				gelb	gelb
p-Dioxychinon		gelb	gelb	rotgelb	rot
p-Dichlordioxychinon (Chloranilsäure)	gelb	gelb	gelb	violett	violett
p-Dibromdioxychinon (Bromanilsäure)			gelb	violett	violett
p-Dialkyldioxychinone	hellgelb		gelb	violett fast unlöslich	violett
p-Diphenyldioxychinon			gelb	violett fast unlöslich	violett
Trichloroxychinon			gelb	violett	violett
Oxynaphtochinon (Naphtalinsäure)		gelb	gelb	rotgelb fast unlöslich	rotgelb
α-Oxyanthrachinon	fast farblos	gelb	gelb	gelb fast unlöslich	rot
β-Oxyanthrachinon	hellgelb	gelb	gelb	gelb fast unlöslich	rot
Alizarin	blaßgelb	gelb	gelb	gelb fast unlöslich	blau

Hiernach sind die strukturell unveränderlichen Acetylderivate am hellsten, die Alkylester und die freien Oxychinone etwas dunkler gelb; letztere werden durch ionisierende Medien tiefer und durch Salzbildung (bezw. in alkalischer Lösung) am intensivsten farbig.

Diese Farbvertiefung erscheint aber nur bei den Verbindungen, die mindestens einen Benzolring enthalten, also nicht bei der Krokonsäure. Sie tritt schon bei den Monooxychinonen auf; bei den Dioxyverbindungen wirkt das zweite Hydroxyl auxochrom, ebenso wie die Substitution von Wasserstoff durch Chlor, Brom, Alkyl oder Phenyl. So sind die Salzlösungen von Oxyanthrachinon rot, aber die von

Alizarin blauviolett; die von Dioxychinon rot, aber die von Dichlordioxychinon violett.

Zum genauen optischen Vergleich dieser Lösungen habe ich ihre Absorptionsspektra photographisch aufgenommen und ihre Molekularextinktionen gemessen. Die Absorptionsspektra wurden im ultravioletten Gebiet nach der Hartley-Balyschen Methode mit einem Quarzspektrographen auf „Color"-Platten der Firma Westendorp und Wehner in Köln aufgenommen. Als Lichtquelle diente Eisenbogenlicht, die Belichtungszeit betrug 25 Sek. Die Aufnahmen im sichtbaren Gebiet wurden mit einem Gitterspektrographen von Penrose & Co., London, auf „pantochromatischen" Platten von Wratten & Wainright gemacht und zwar mit einer Nernstlampe bei einer Belichtungszeit von 90 Sek.

Die gesonderten Messungen im sichtbaren und im ultravioletten Gebiet wurden in einer Kurve vereinigt. Als Lösungsmittel wurde für die freien Oxychinone Essigester verwandt, da sie hierin genügend löslich sind und dessen eigene Absorption bei einer Schichtdicke von 80 mm erst bei etwa $\frac{1}{\lambda} = 3800$ anfängt[1]). Die Salze wurden meist in wässriger, bei genügender Löslichkeit bisweilen auch in alkoholischer Lösung mit einem Überschuß von Alkali gemessen.

1. Krokonsäure, Tafel I,

zeigt die einfachsten Verhältnisse, da sie in stark saurer und stark alkalischer Lösung optisch nur wenig verschieden ist. Die Säure, die nur mittelstark und daher in verdünnter Schwefelsäure fast nur undissoziiert gelöst ist, bildet beim Übergang in ihre Salze und Ionen nur das bereits vorhandene Band viel stärker aus; da dieses fast nur im ultravioletten Gebiet liegt, ist hierbei eine Veränderung der Farbe nicht wahrzunehmen.

---

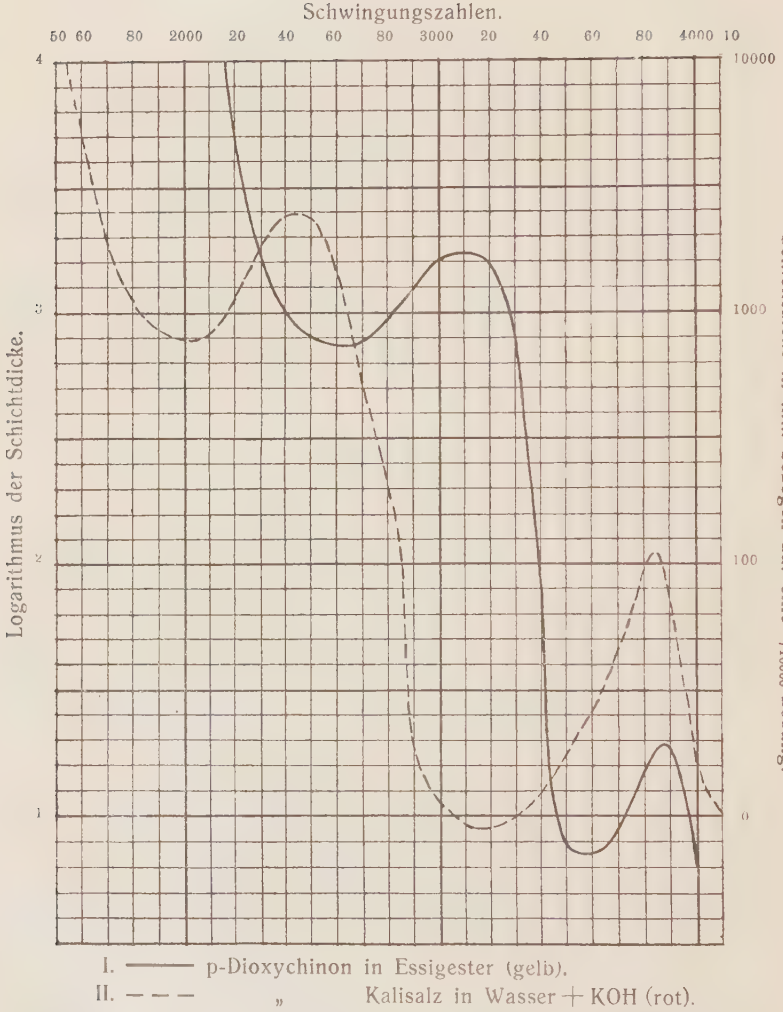
[1]) Ley und v. Engelhardt, Berl. Ber. **41**, 2510 (1908).

Tafel I.

I. ——— Krokonsaures Kalium in Wasser + 100 Mol. H_2SO_4 (gelb).
II. – – – „ „ „ „ + 10 „ KOH (gelb).

Der geringen optischen Veränderung wird auch eine nur geringe konstitutive Änderung bei der Salzbildung entsprechen, worauf später eingegangen werden wird.

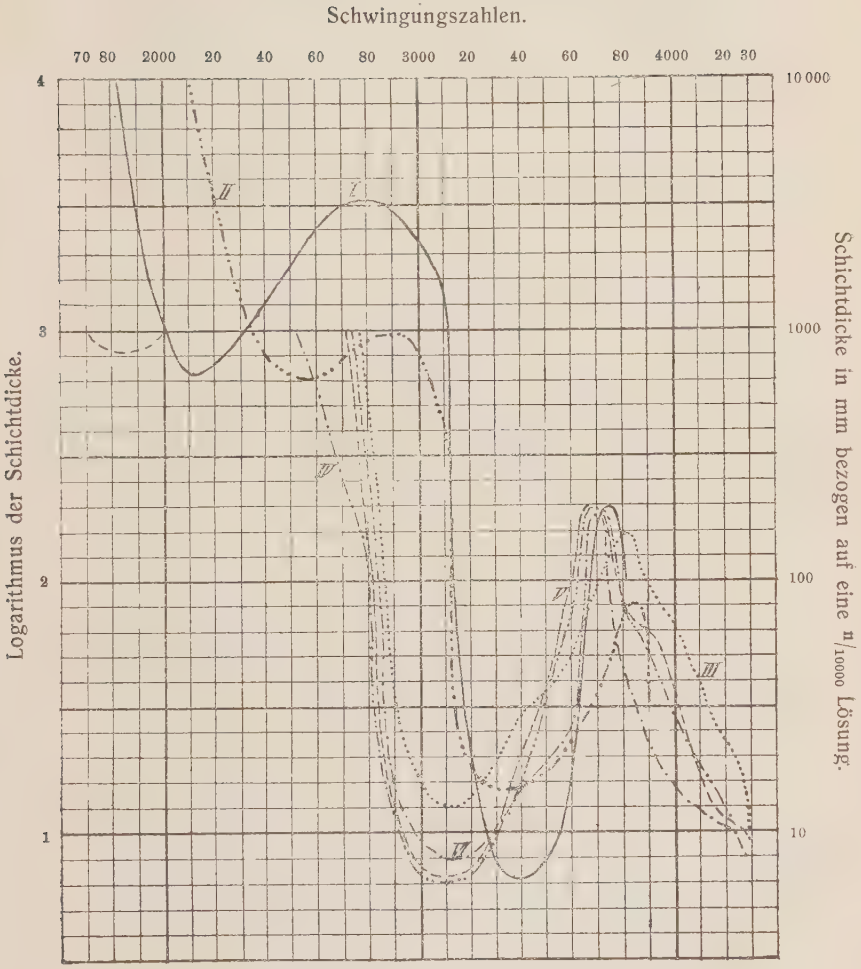
Tafel III.



I. ——— p-Dioxychinon in Essigester (gelb).
II. — — — „ Kalisalz in Wasser + KOH (rot).

Anders verhalten sich alle untersuchten Oxychinone der Benzolreihe: hier tritt eine Verschiebung der Absorptionskurven von Ultraviolett nach Rot ein in der Reihenfolge: Acetylderivat — Methylester und freie H-Verbindung in

Tafel III.



I. ——— Chloranilsäure in Essigester (gelb).
II. —···— „ -Diäthylester in Essigester (gelb).
III. ····· „ in Wasser + 30 Mol. H_2SO_4 (violett).
IV. —··—·· „ in wässrigem Alkali (violett).
V. — — — Chloranilsaures Lithium in reinem Wasser (violett).
VI. ·—·—· „ „ in Alkohol (violett).

indifferenten Medien Ionen und Salze. Dennoch treten bei der Salzbildung außer der Verschiebung der Lage der Absorptionsbänder keine wesentlichen Veränderungen der Spektren, also keine neuen Bänder auf. Dies deutet darauf hin, daß keine Isomerisation mit intramolekularer Umlagerung stattfindet, die auch bei Verbindungen wie Dioxychinon und Chloranilsäure strukturell kaum konstruierbar wäre.

2. p-Dioxychinon. Tafel II.

Die Kurven der gelben Lösung in Essigester und der tiefroten Alkalilösung sind einander sehr ähnlich; beide haben zwei Bänder, die in der alkalischen Lösung nach dem roten Ende des Spektrums verschoben sind. Nur ist das „benzoide" Band bei der Salzlösung vertieft. Die beiden charakteristischen Bänder des Dioxychinons finden sich in sehr ähnlicher Gestalt auch bei seinen Substitutionsprodukten, z. B. der Chloranilsäure und den Dialkyldioxychinonen wieder.

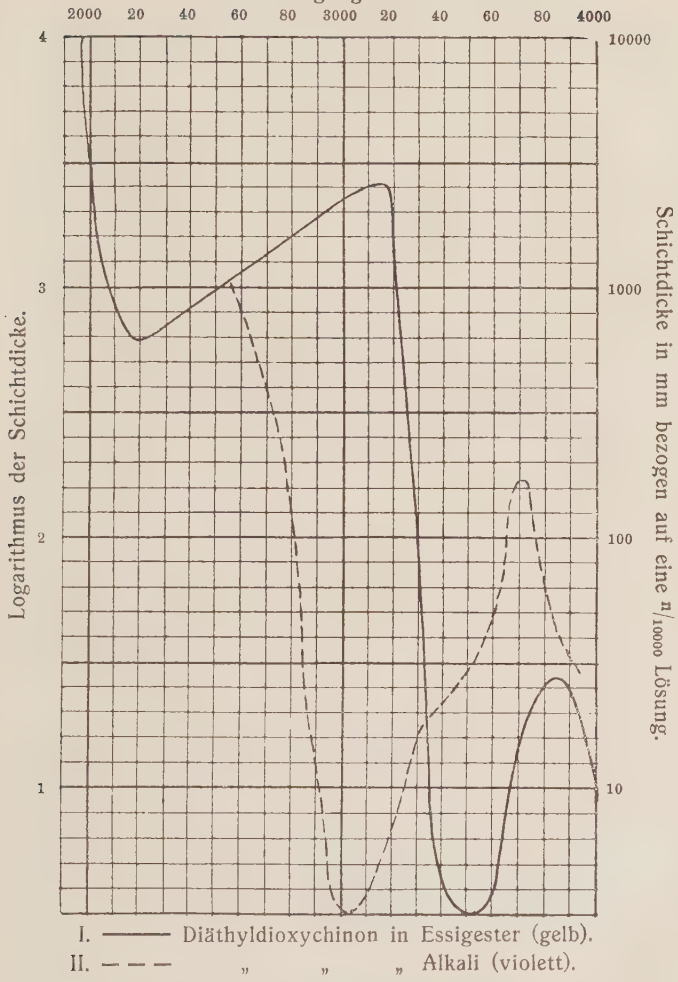
3. p-Dichlordioxychinon (Chloranilsäure). Tafel III.

Die violetten Salzlösungen in Wasser und Alkohol sind gegenüber der gelben Chloranilsäurelösung in Essigester nach dem langwelligen Ende verschoben. Zwischen beiden liegt die Kurve der freien Säure in stark angesäuertem Wasser. Die Bedeutung dieser Kurve wird am Schluß der Arbeit erläutert werden. Die Kurven der violetten Lösungen konnten wegen der geringen Löslichkeit der Salze und der Säure nicht weiter verfolgt werden. Erheblich schwächer als die freie Chloranilsäure in Essigester absorbiert ihr Diäthylester.

4. p-Diäthyldioxychinon. Tafel IV.

Auch hier verhalten sich die gelbe Lösung der freien Säure und die violette alkalische Lösung wie beim Dioxychinon. Wegen geringer Löslichkeit konnte auch hier die Kurve der Salzlösung nicht weiter verfolgt werden.

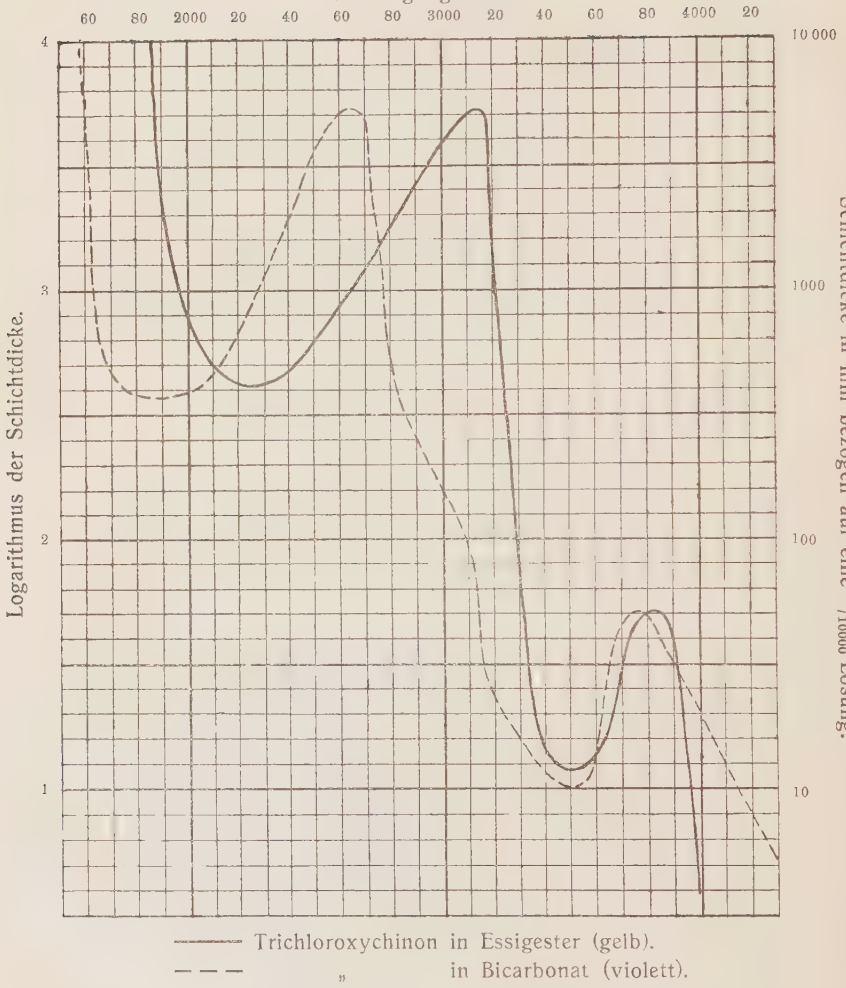
Tafel IV.



5. Trichloroxychinon, Tafel V,

verändert sich bei der Salzbildung viel weniger, wohl weil es nur ein Hydroxyl enthält; es verschiebt sich fast nur das im sichtbaren Spektrum gelegene Band beim Übergang

Tafel V.



der gelben Oxychinonlösung in die tief violette Salzlösung. Das Salz mußte in Bikarbonatlösung gemessen werden, da es sich durch einen Überschuß ätzender Alkalien ziemlich rasch zerzetzt.

6. β-Oxy-α-naphtochinon (Naphtalinsäure).

Auch hier ist eine Verschiebung der Absorptionsbänder durch die Salzbildung zu konstatieren, doch zeigt die Salzlösung noch den Ansatz zu einem Bande, das die gelbe Lösung des freien Oxychinons und seines Esters nicht besitzen. Von der Wiedergabe der Kurven dieser nicht wichtigen Stoffe kann abgesehen werden.

7. β-Oxyanthrachinon. Tafel VI.

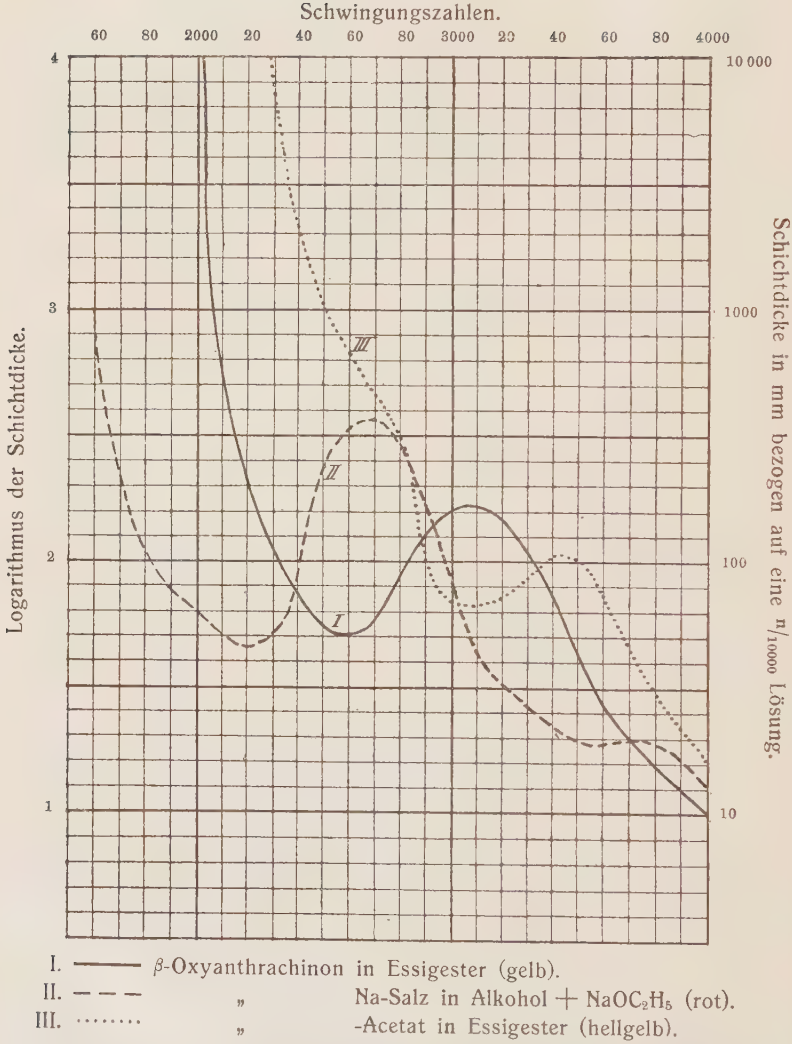
Die Absorption der Salzlösung konnte nur in Alkohol mit einem Überschuß von Alkaliäthylat gemessen werden, da die Salze in wässriger Lösung sofort hydrolytisch gespalten werden. Die gelbe Oxychinonlösung und die rote Salzlösung sind einander auch hier optisch sehr ähnlich, die Salzbildung verursacht nur eine Verschiebung der Absorptionsbänder. Das Acetat absorbiert dagegen sehr viel schwächer als das freie Oxychinon; sein Spektrum zeigt nur ein wenig ausgebildetes Band, das fast identisch ist mit dem des Acetats von

8. α-Oxyanthrachinon. Tafel VII.

Die Lösung des freien α-Oxyanthrachinons in Essigester besitzt nicht nur im sichtbaren Gebiet[1]), sondern auch im Ultraviolett kein Band, sondern nur eine vertiefte allgemeine Absorption zwischen $\frac{1}{\lambda} = 2900$ und $\frac{1}{\lambda} = 3300$. Völlig identisch mit der Kurve des freien Oxychinons ist die des Methylesters. Im Gegensatz dazu zeigt das Spektrum der wässrigen Salzlösungen (die optisch mit den alkoholischen fast identisch sind) zwei tiefe Bänder. Hier wird also durch Salzbildung nicht bloß eine Verschiebung

[1]) Krüss, Z. phys. Chem. II, 3221 (888).

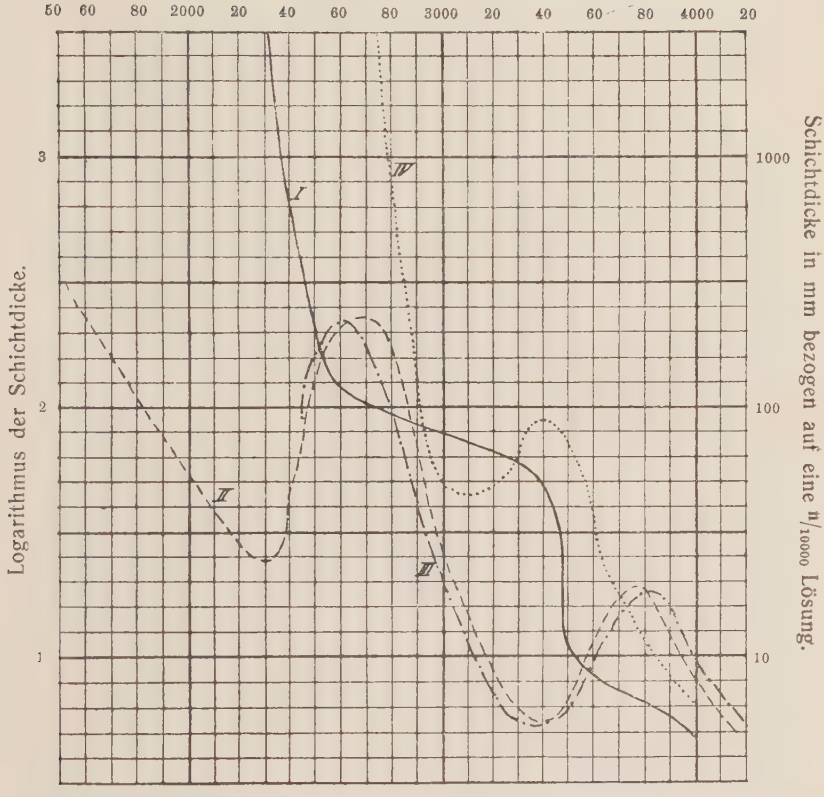
Tafel VI.



I. ——— β-Oxyanthrachinon in Essigester (gelb).
II. – – – „ Na-Salz in Alkohol + $NaOC_2H_5$ (rot).
III. ····· „ -Acetat in Essigester (hellgelb).

der Absorptionsbänder, sondern eine völlige Veränderung des Spektrums hervorgerufen. Dieselben Erscheinungen zeigen sich auch beim

Tafel VII.

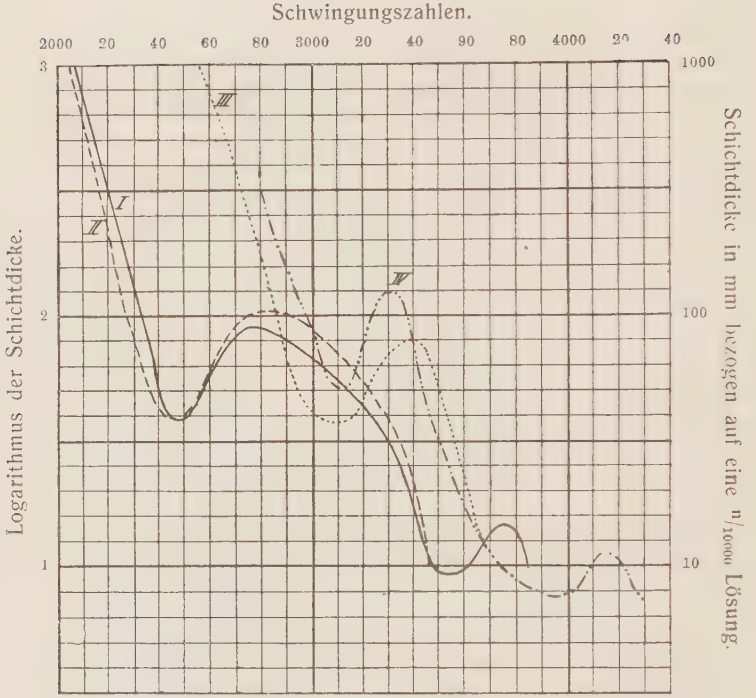


I. ——— α-Oxyanthrachinon und dessen Methylester in Essigester (gelb).
II. — — — „ „ „ in wässrigem Alkali (rot).
III. ·—·—· „ „ „ Na-salz in Alkohol + $NaOC_2H_5$ (rot).
IV. ····· „ „ „ -Acetat in Essigester (fast farblos).

9. Alizarin. Tafel VIII und IX.

Nach Tafel VIII sind Alizarin und dessen Dimethylester unter einander fast identisch, auch in verschiedenen Lösungsmitteln. Wesentlich verschieden ist aber auch hier das nur schwach gelbliche Diacetat, das optisch, ebenso wie die

Tafel VIII.

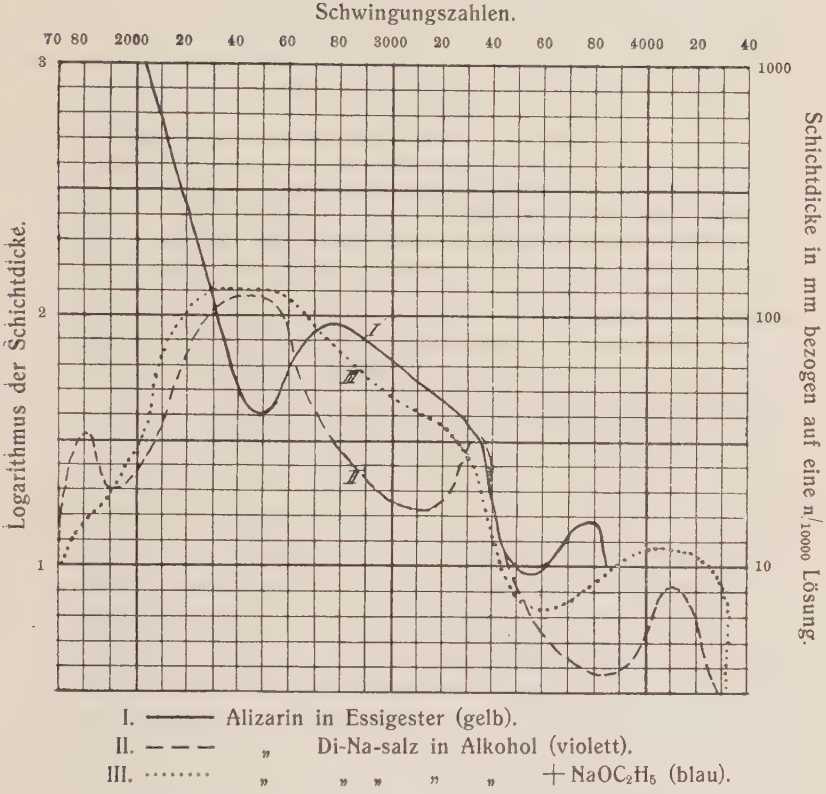


I. ——— Alizarin in Essigester (gelb); Kurve in Alkohol fast identisch.
II. — — — Diäthylester in Essigester.
III. ····· Diacetylester „ „
IV. —·—·— Anthrachinon in Äthylalkohol (nach Baly und Stewart).[1])

Acetate der beiden isomeren Monooxyanthrachinone, dem Anthrachinon überaus ähnlich ist. Tafel IX zeigt die außerordentliche optische Veränderung des Alizarins bei der Salzbildung, die schon das α-Oxyanthrachinon, nicht aber die β-Verbindung aufweist. Die Kurve der violetten Lösung des Dinatriumsalzes in reinem Alkohol weicht von der tiefblauen in überschüssigem Natriumalkoholat nicht unerheblich ab,

[1]) J. Lond. Chem. Soc. **89**, 511 (1906).

Tafel IX.



I. ——— Alizarin in Essigester (gelb).
II. – – – „ Di-Na-salz in Alkohol (violett).
III. ····· „ „ „ „ „ + $NaOC_2H_5$ (blau).

aber zweifellos nur deshalb, weil die Dimetallsalze ohne Gegenwart freier Base in reinem Alkohol zum Teil in die weniger stark absorbierenden Monometallsalze zerlegt werden.

Diskussion der Resultate.

Aus den optischen Messungen ergibt sich folgendes:

Alle freien Oxychinone sind in indifferenten, nicht dissoziierenden Medien ihren Alkyläthern optisch außerordentlich, aber ihren Acetaten weit weniger ähnlich. Die Kurven der letzteren sind nicht nur, entsprechend der bekannten hypsochromen Wirkung des Acetyls, nach dem Ultraviolett hin verschoben, sondern sie fallen sogar mit denen der nicht hydroxylierten Chinone fast zusammen. So sind Alizarin-Diacetat und die beiden isomeren Oxyanthrachinonacetate mit Anthrachinon und damit auch untereinander optisch fast identisch.

Man kann also geradezu sagen: die Acylderivate von Oxychinonen sind optisch fast identisch mit den zugehörigen Chinonen, oder: die auxochrome oder bathochrome Wirkung der Hydroxylgruppe wird bei Chinonen durch Acylierung, also durch die hypsochrome Wirkung des Acetyls nahezu kompensiert. Die roten bis violetten Salze sind in wässrigen und nicht wässrigen (undissoziierten) Lösungen optisch von den freien Oxychinonen der Benzolreihe meist nur in folgendem verschieden: die Veränderung der sichtbaren Absorption, d. h. die Farbvertiefung von gelb bis rot oder violett wird durch eine mehr oder minder starke Verschiebung der Absorptionsbänder nach dem langwelligen Ende des Spektrums hervorgebracht, ohne daß ein neues Band auftritt.

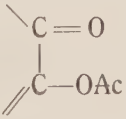
Auch die β-Oxyanthrachinonsalze zeigen noch dieselbe regelmäßige Veränderung; dagegen weichen die Salze des

α-Oxyanthrachinons und die des Oxynaphtochinons bereits merklich und die des Alizarins sehr erheblich von dieser Regel ab, indem sich die Absorptionskurven dieser mehrkernigen Oxychinone bei der Salzbildung gleichzeitig auch vertiefen und durch Auftreten neuer Bänder stark verändern.

Aus der optischen Ähnlichkeit aller Kurven der Oxybenzochinone, einschließlich der Chloranilsäure, folgt also zunächst: daß die Salzbildung und Farbvertiefung hier, wie bei den Oxyazokörpern, nicht auf einer intramolekularen Umlagerung, also nicht auf Strukturisomerie beruht; der in den Alkyl- und Acylderivaten strukturell fixierte Typus der echten Chinone bleibt auch beim Übergang in Salze und Ionen erhalten, er kann also nur durch Betätigung von Nebenvalenzen und dadurch bedingte Veränderung des chinoiden Benzolkerns seine Konstitution und damit seine Farbe verändern.

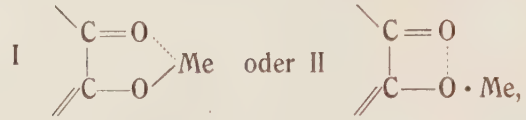
Daß die Restaffinität des ungesättigten Chinonrings hierbei eine Rolle spielt, zeigt sich darin, daß die Krokonsäure, die einen nahezu gesättigten Ring oder wenigstens keinen benzolähnlichen Ring mit disponiblen Valenzen enthält, sich beim Übergang in die Salze optisch viel weniger verändert. Derartige Bindungsveränderungen können jedoch vorläufig noch nicht bestimmt ausgedrückt werden. Dagegen können die Veränderungen durch Nebenvalenzen wenigstens durch Annäherungsformeln dargestellt werden.

Die den Chinonen optisch sehr ähnlichen gelben Diacetyloxychinone werden natürlich dem konstitutiv ganz unveränderten Chinontypus, d. h. der üblichen Chinonformel entsprechen, also die Gruppe



ganz unverändert enthalten.

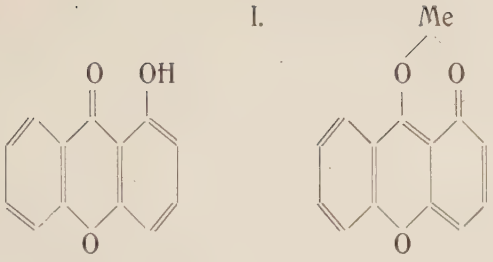
Die roten bis violetten Salze werden durch eine der beiden folgenden Nebenvalenzformeln darzustellen sein:



deren erste Werners Formel der Alizarinlacke nachgebildet ist, aber weniger gut als die zweite Formel erklären kann, daß die Ionen fast optisch identisch mit den undissoziierten Salzen sind, da doch bei der Ionisierung das nach Formel I ringförmig gebundene Metall eliminiert wird.

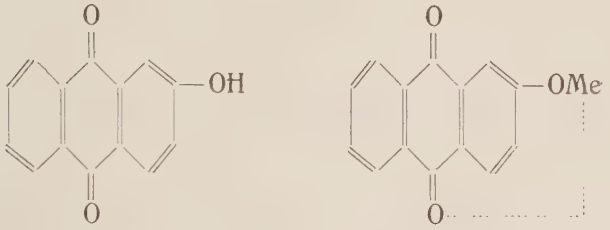
Beide Formeln drücken aber die wesentliche Tatsache aus, daß sich an der Salzbildung, wie in anderen Fällen, zwei negative Gruppen oder Atome, hier also zwei Sauerstoffatome, beteiligen, und daß hierdurch der Chromophor der Salze (unter Mitwirkung der Benzolreste) erzeugt wird. Wenn dieser Chromophor bei den Salzen der mehrkernigen Oxychinone (des Oxynaphtochinons und besonders des Alizarins) noch stärker vom einfachen Chromophor der Chinone (bezw. des Anthrachinons) abweicht, so wird dies wohl, z. B. in den Alizarinsalzen, von der aktiven Beteiligung eines zweiten Benzolrings herrühren. Vermutlich wird durch intramolekulare Umlagerung einer der beiden Benzolringe chinoid, entsprechend der schon früher von Hantzsch geäußerten Ansicht. Aus der geringen optischen Veränderung des β-Oxyanthrachinons und der viel stärkeren der α-Verbindung durch Salzbildung kann man schließen, daß die Stellung der Hydroxyl- zur Karbonylgruppe hierbei eine Rolle spielt und daß die α-Stellung besonders eine intramolekulare Verschiebung begünstigt. Für die beiden isomeren Oxyanthrachinone könnten diese Vorgänge etwa folgendermaßen formuliert werden:

I.



α-Oxyanthrachinon (gelb) ⟶ Alkalisalze (rot).

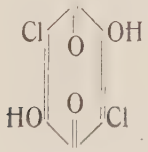
II.



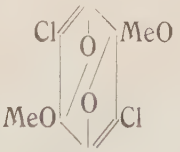
β-Oxyanthrachinon (gelb) ⟶ Alkalisalze (rot).

Die noch bedeutendere optische Verschiedenheit der Alizarinsalze vom freien Alizarin würde dann durch Zusammenwirken der beiden Vorgänge, die in Formel I und II ausgedrückt sind, bedingt sein.

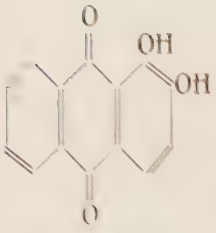
Wenn man die Veränderungen der Oxychinone bei der Salzbildung als Strukturumlagerungen durch Hauptvalenzen darzustellen versucht, so wird man zu sehr eigenartigen und komplizierten Formeln geführt; man würde dann beispielsweise die Salzbildung der Chloranilsäure und des Alizarins etwa folgendermaßen darstellen müssen:



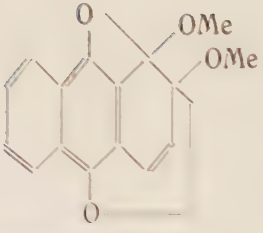
Chloranilsäure (gelb).



Chloranilsaure Salze (violett).



Alizarin (gelb).



Alizarinsalze (violett).

Gegenüber derartigen Strukturformeln sind die Nebenvalenzformeln so viel einfacher, daß schon darin eine Berechtigung liegt, sie vorläufig ausschließlich anzuwenden.[1])

Da die freien Oxychinone und ihre Alkyläther von den zugehörigen Chinonen und ihren Acetaten optisch bereits merklich abweichen, so muß man bereits dem Wasserstoff und sogar dem Alkyl eine ähnliche, obgleich viel schwächere auxochrome Wirkung und damit auch ähnliche Nebenvalenzformeln zuschreiben, wie den Salzen; was Hantzsch[2]) für die Chromoester der Nitrophenole und des Trinitrophenyl-

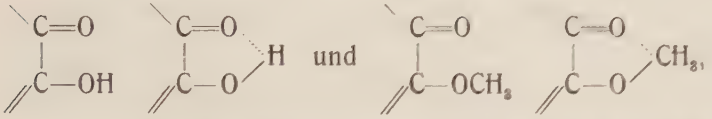
[1]) Green (Proc. Chem. Soc. **24**, 206 [1908]) erklärt die Existenz des orangen Diäthyläthers und der violetten Alkalisalze aus Hydrochinonphtalein im Sinne der Baeyerschen Oszillationstheorie und nimmt als Grund für die farbvertiefende Wirkung der Salzbildung eine orthochinoide Oszillation zwischen beiden Benzolkernen an, verursacht durch die Schwingungen des am Phenolsauerstoff gebundenen Metallatoms zwischen den salzbildenden Gruppen im Sinne der Formeln:

Die Annahme vierwertigen Sauerstoffs erscheint hier aber kaum gerechtfertigt und ebensowenig diese eigentümliche Erklärung der Farbvertiefung durch Alkalien.

[2]) Berl. Ber. **43**, 88 (1910).

malonsäureesters bereits ausgesprochen hat: „man ist genötigt, gleich den Metallen und dem Wasserstoff auch den Alkylen die Fähigkeit zuzuschreiben, wenigstens unter gewissen Bedingungen eine Nebenvalenz zu betätigen und vermittels derselben ringförmige Chromoverbindungen zu bilden."

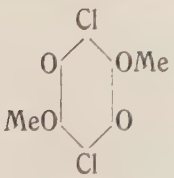
Vielleicht handelt es sich bei den Oxychinonen und ihren Alkyläthern um feste Lösungen oder Gleichgewichte der beiden Typen



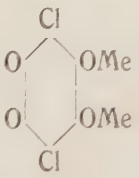
die allerdings, wenigstens in indifferenten Medien, sehr weit nach der Seite des schwächer farbigen, konstitutiv unveränderten Typus zu verschoben sein müssen.

Sicher geht aber aus dem optischen Verhalten der Oxychinone und ihrer Alkyläther hervor, daß das Wasserstoffatom, um auxochrom zu wirken, hier nicht wie bei manchen Pseudosäuren intramolekular verschoben zu werden braucht, weil das unbewegliche Alkyl fast dieselbe Wirkung hat.

Noch größere Schwierigkeit macht die Formulierung der nur in festem Zustande bestehenden verschiedenfarbigen Salzreihen, wie sie namentlich bei der Chloranilsäure, aber auch bei anderen Oxychinonen auftreten. Sie könnten vielleicht auf Strukturisomerie zurückgeführt und als Ortho- und Parasalze aufgefaßt werden, im Sinne der Formeln:

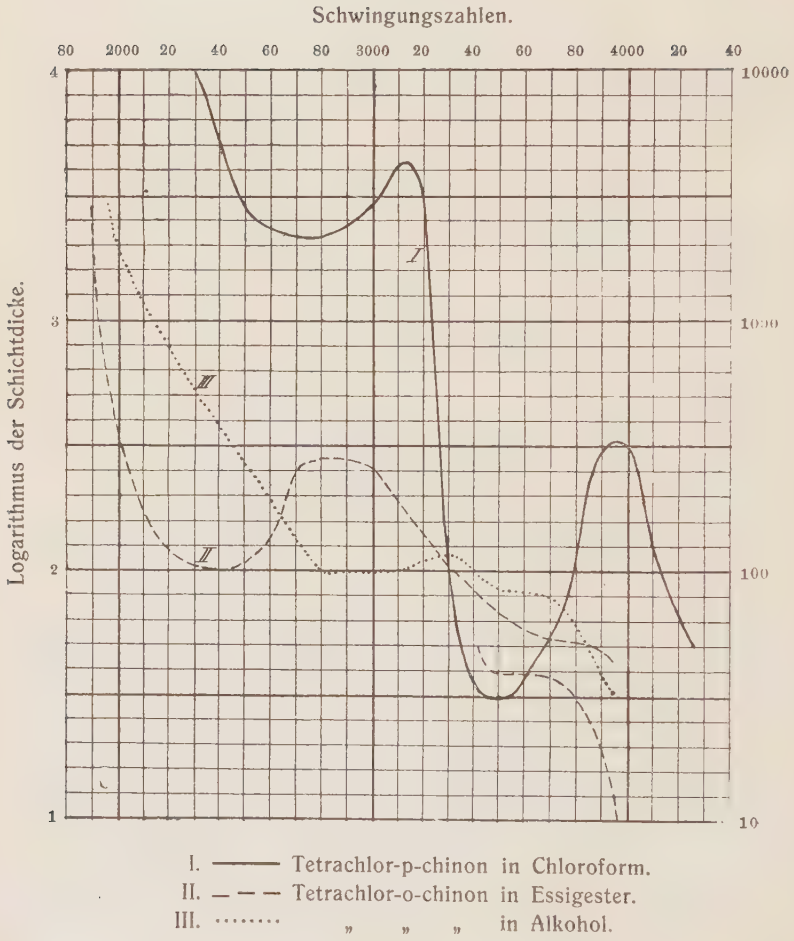


p-Salz.



o-Salz.

Tafel X.



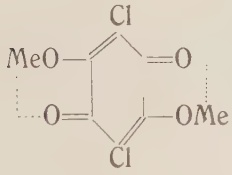
I. ——— Tetrachlor-p-chinon in Chloroform.
II. — — — Tetrachlor-o-chinon in Essigester.
III. ····· „ „ „ in Alkohol.

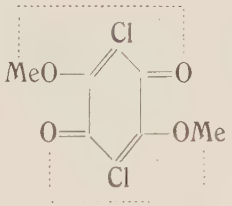
wonach natürlich die Chloranilsäure selbst zugleich auch als Dioxyorthochinon, beziehungsweise als Gleichgewicht von Para- und Orthochinon, erschiene. Allein diese Erklärungsmöglichkeit konnte durch optischen Vergleich von Ortho- und Para-Tetrachlorchinon ausgeschlossen

werden. Wie die Tafel X zeigt, verhält sich das Orthoderivat[1]) optisch ganz anders als das isomere Chloranil; entsprechend seiner roten Farbe absorbiert es viel stärker als das isomere Paraderivat und wird auch durch verschiedene Lösungsmittel sehr stark verändert, bezw. sogar zersetzt, während Chloranil viel schwächer sowie fast unabhängig vom Lösungsmittel und endlich überaus ähnlich wie alle Oxychinone absorbiert.

Dies beweist, daß alle gewöhnlichen Oxychinone und ihre Derivate wahre Paraderivate sind, die sich auch in Form von Salzen und Ionen nie zu Orthochinonderivaten umlagern. Danach können also die verschiedenfarbigen festen Salze nicht als strukturisomere Ortho- und Parasalze aufgefaßt werden; sie sind vielmehr strukturell sämtlich Parasalze.

Vielleicht sind sie gleich vielen anderen chromoisomeren Salzen Valenzisomere, etwa im Sinne der beiden folgenden Formeln:



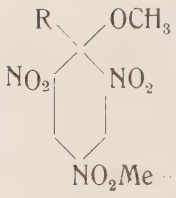


wonach also entweder die Nebenvalenzen der in Ortho- oder die der in Metastellung zur Hydroxylgruppe befindlichen Karbonylsauerstoffatome in Wirksamkeit treten würden. Daß eine solche Wirkung auch in der Metastellung eintreten kann, haben Hantzsch und Picton[2]) an den farbigen Salzen aus Trinitrobenzolen vom Typus

---

[1]) Nach Zincke, Berl. Ber. **21**, 2730 (1888), dargestellt und aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert.

[2]) Berl. Ber. **42**, 2119 (1909).



nachgewiesen.

Als Ergänzung zu den optischen Untersuchungen sind noch die feineren Veränderungen, also der Einfluß der verschiedenen Lösungsmittel und Kationen auf die Farbe mittels des König-Martens-Grünbaumschen Spektralphotometers untersucht und durch die sogenannte Molekular-Extinktion

$$M.E. = \frac{\text{Extinktionskoeffizient}}{\text{Konzentration}}$$

ziffernmäßig ausgedrückt worden. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberbogenlampe (Uviollampe von Schott und Gen.), mit der die Molekularextinktionen für die drei Linien $\lambda = 436$ (blau), $\lambda = 546$ (grün) und $\lambda = 576$ (gelb) ermittelt wurden. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt. Temperatursteigerungen bis auf etwa 60—70° haben keinen Einfluß auf die Extinktion, was durch eine Messung nachgewiesen wurde.

Da von allen untersuchten Oxychinonen die Chloranilsäure die beständigsten Salze bildet, außerdem aber auch das merkwürdige Phänomen zeigt, daß die wässrige Lösung der bekanntlich sehr starken freien Säure viel intensiver farbig ist, als die ihrer Salze, so wurden diese Versuche vor allem an der Chloranilsäure und ihren Salzen ausgeführt; doch mußten die wässrigen Salzlösungen mit einem Überschuß von Alkali gemessen werden, da die Chloranilate eine, wenn auch nur geringe, doch merkliche Zersetzung durch die Kohlensäure des Wassers erleiden. Daß in verdünnten wässrigen, also praktisch total ionisierten Lösungen

durch die verschiedenen Kationen die Farbe nicht verändert wird, zeigt die folgende Tabelle I.[1])

$v = 1000$ Tabelle I.

Wellenlänge	Li	Na	K	$C_2H_5NH_3$
$\lambda = 576$	—	141	136	136
$\lambda = 546$	175	185	176	180

Aber auch in nichtdissoziierenden Medien ist der Einfluß der verschiedenen Lösungsmittel sehr gering, wie dies am Lithiumsalz, das sich als einziges Alkalisalz auch in einigen nichtdissoziierenden Medien löst, nachgewiesen worden ist. Zwar erscheinen die Lösungen, die sämtlich violett sind, dem Auge nicht völlig identisch (die Pyridinlösung ist rotstichiger als die übrigen), doch deuten folgende Zahlen auf ihre weitgehende optische Identität:

$v = 1000$ Tabelle II.

Chloranilsaures	Lösungsmittel	$\lambda = 546$	$\lambda = 436$
Lithium	Wasser	175	—
	Alkohol	171	85
	Pyridin	175	88
Trimethylammonium	Chloroform	171	—

Die Salzlösungen folgen, ebenso wie die freien Oxychinone in Essigester, dem Beerschen Gesetz. Dieses wurde wiederum an der Chloranilsäure und außerdem am Trichloroxychinon nachgewiesen. Letzteres mußte, da es sich durch Alkalien zersetzt, in Bikarbonatlösung gemessen werden, aber sehr rasch, da sich auch diese Lösungen langsam zersetzten. Infolgedessen gelten die in Tabelle V angegebenen Zahlen nur für frischbereitete Lösungen.

[1]) Vergl. hierzu auch Fiorini, Gaz. chim. $XXXI_2$, 33 (1901).

Tabelle III.

Chloranilsäure in wässrigem Alkali	$\lambda = 546$	$\lambda = 576$
$v = 500$	128	170
$v = 1000$	136	176
$v = 10000$	—	179

Tabelle IV.

Chloranilsäure in Essigester	$\lambda = 436$
$v = 1000$	2340
$v = 10000$	2300

Tabelle V.

Trichloroxychinon in Bikarbonat	$\lambda = 576$	$\lambda = 546$	$\lambda = 436$
$v = 100$	1206	1422	567
$v = 1000$	1175	1383	530

Tabelle VI.

Trichloroxychinon in Essigester	$\lambda = 436$
$v = 100$	586
$v = 1000$	587
$v = 10000$	557

Schließlich wurde noch die bereits bekannte Erscheinung, daß Chloranilsäure in rein wässriger und saurer Lösung viel dunkler violett als in alkalischer Lösung ist, optisch genauer verfolgt. In der Tat zeigt das Dimetallsalz nach der folgenden Tabelle das Minimum der Extinktion; letztere steigt mit steigender Säuremenge bis zu einem Maximum, das bei etwa 20 Mol. Säure erreicht wird.

$v = 1000$ Tabelle VII.

Chloranilsäure; $v = 1000$	$\lambda = 576$	$\lambda = 546$
Chloranilsäure + 2 Mol. NaOH	141	185
„ + 1 Mol. NaOH	269	366
„ in reinem Wasser	405	529
„ + 2 Mol. H_2SO_4	489	620
„ + 10 Mol. H_2SO_4	562	732
„ + 20 Mol. H_2SO_4	604	754
„ + 30 Mol. H_2SO_4	590	777

Zu einem ähnlichen Resultat gelangte auch Fiorini[1]), doch können seine Messungen mit den obenstehenden nicht direkt verglichen werden, da er die Extinktionen nicht für monochromatisches Licht, sondern in einem gewissen Wellenbereich, beispielsweise zwischen $\lambda = 650$ und $\lambda = 613$ bestimmt hat. Sein Resultat, wonach die saure Lösung etwa 2,5 mal so intensiv farbig ist als die alkalische, stimmt ungefähr auch mit meinen Messungen überein, wonach in reinem Wasser:

$$\text{für } \lambda = 576: \quad \frac{\text{M.-E.}_{\text{Säure}}}{\text{M.-E.}_{\text{Salz}}} = \frac{405}{141} = \text{ca. } 3.$$

Wenn er aber aus seinen Leitfähigkeitsmessungen schließt, daß einem stärkeren Dissoziationsgrad (des Natriumsalzes) eine geringere, und einem geringeren Dissoziationsgrad (der Säure) eine größere Farbintensität zukommt, so müßte man annehmen, daß in der sauren wässrigen und der alkalischen Chloranilsäurelösung, je nach dem Dissoziationsgrad 1. die stark farbige Chloranilsäure, 2. das schwach farbige Chloranilsäureion, 3. das ebenfalls schwach farbige Salz existieren können. Das Phänomen läßt sich viel einfacher dadurch erklären, daß dieser Unterschied nur durch eine Verschiebung der Absorptionsgrenzen im sichtbaren Gebiet hervorgerufen wird, worauf auch schon der Verlauf der Absorptionskurven im Ultraviolett (vergl. Tafel III) hindeutet: die Kurven der alkalischen und der sauren Lösung sind einander sehr ähnlich, doch ist erstere ein wenig nach dem langwelligen Ende des Spektrums verschoben. Daß die Molekularextinktionen der sauren Lösung für die grüne und gelbe Quecksilberlinie größer sind, als die der alkalischen, ist darauf zurückzuführen, daß diese Messungen in einem Absorptionsgebiet erfolgt sind, welches entweder auf Kurvenästen liegt, die infolge der Verschiebung der

[1]) loc. cit.

Absorptionsbänder nicht mehr analog sind, oder auf aufsteigenden Kurvenästen, wo einer Verschiebung der Gesamtabsorption nach Rot durch Salzbildung eine Verringerung der Absorption für eine bestimmte Wellenlänge entspricht.

Zusammenfassung.

1. Alle untersuchten Oxychinone sind, auch in Form von Salzen und Ionen, Paraderivate.

2. Dem Hydroxyl-Wasserstoff und auch dem Alkyl muß eine ähnliche, wenn auch schwächere auxochrome Wirkung zugeschrieben werden als den Metallen.

3. Acetylierung hebt die auxochrome Wirkung des Hydroxyl-Wasserstoffs bei Oxychinonen fast völlig wieder auf.

4. Die durch Salzbildung und Ionisation hervorgerufene Farbvertiefung beruht nicht auf Umlagerungen, sondern auf konstitutionellen Änderungen des Moleküls durch Nebenvalenzen.

5. Die Existenz ein und desselben Salzes in zwei verschiedenfarbigen festen Modifikationen ist wahrscheinlich ebenfalls auf Nebenvalenzisomerie zurückzuführen.

Anhang.

Uber Trichinoyl und Rhodizonsäure.

Trichinoyl, nach dem üblichen Nietzkischen[1]) Verfahren aus Nitranilsäure gewonnen, löst sich bekanntlich in Salpetersäure, sowie nach meinen Beobachtungen auch in konzentrierter Salzsäure auf und zwar unverändert, während sich seine Lösung in verschiedenen Neutralsalzen nach Henle[2]) leicht, und namentlich beim Erwärmen sehr schnell in Rhodizonsäure umwandelt. Trichinoyl löst sich aber auch in Natrium- und Ammoniumbicarbonat unter Gelbfärbung. Aus diesen Lösungen fällt Chlorbaryum ein rotes Salz, das weder Baryumrhodizonat, noch das von Henle beschriebene rote Baryumsalz des Trichinoyls sein kann, da es sich im Unterschiede zu diesen beiden Salzen in Essigsäure leicht löst.

Durch Erwärmen mit schwefliger Säure wird aus Trichinoyl bekanntlich Rhodizonsäure gewonnen. Die hierbei erhaltene Lösung ist orange und wird beim Abkühlen farblos. Von den durch Neutralisation mit Alkalikarbonaten gewonnenen Salzen existiert nach Nietzki das Kaliumsalz in einer roten und blauen, das Natriumsalz in einer violetten und grünen Form; es läßt sich aber nicht entscheiden, ob, wie Nietzki annimmt, diese verschiedenen Farben bloß durch Oberflächenreflexe hervorgerufen werden; denn die

[1]) Berl. Ber. **18,** 499 (1885).
[2]) Ann. Chem. **350,** 330 (1906).

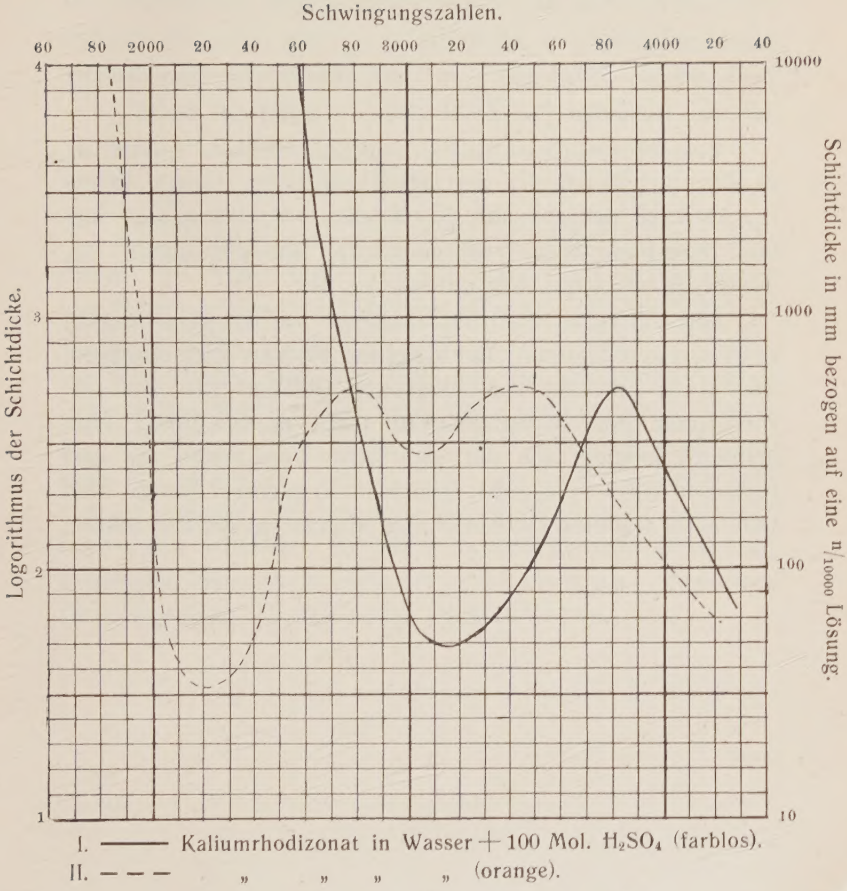
Striche der beiden Formen des Kalium- und Natriumsalzes sind verschieden. Erst durch längeres Reiben kann man die blaue Form des Kaliumsalzes in die rote umwandeln, ebenso wie die grüne Form des Natriumsalzes in die violette.

Aus den Alkalisalzen der Rhodizonsäure kann man auf folgende Weise durch Schwefelsäure ein farbloses Produkt isolieren, das wegen der Regenerierbarkeit der ursprünglichen Salze freie Rhodizonsäure zu sein scheint. Man trägt die Salze allmählich unter kräftigem Rühren in mit Eis gekühlte Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,6 ein, wobei keine Gelbfärbung auftreten darf, da sich sonst andre Produkte, z. B. Krokonsäure, bilden. Durch Reiben bewirkt man die Ausscheidung eines farblosen Körpers, fügt noch etwas konzentrierte Schwefelsäure hinzu um das eventuell entstandene saure Natriumsulfat möglichst zu lösen, streicht den Kristallbrei dann mit einem Platinspatel auf eine Tonplatte, preßt rasch ab, wäscht die Kristalle in einem Schälchen mit Äther aus und trocknet sie schließlich im Vakuumexsikkator. Leider gelang es aber nicht, die Substanz auf diese Weise ganz rein zu erhalten, da im Schiffchen nach der Verbrennung etwas Natriumsulfat zurückblieb.

Diese farblosen Kristalle lösen sich in Alkalien orange, werden durch Chlorbaryum als das bekannte eosinrote Baryumrhodizonat gefällt und durch konzentrierte Salpetersäure, ebenso wie die bekannten Rhodizonate, zu Trichinoyl oxydiert. Sie sind also sicher freie Rhodizonsäure, die nur durch Natriumsulfat verunreinigt ist.

Freie Rhodizonsäure löst sich in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur farblos auf; die Lösung wird beim Erwärmen orange, um sich beim Abkühlen wieder zu entfärben, verhält sich also ebenso, wie die durch Reduktion von Trichinoyl entstandene Lösung. Diese durch Erwärmen und Abkühlen verursachte Farbänderung kann öfters wiederholt werden, wird also nicht durch Zersetzung hervorgerufen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb, und

Tafel XI.



I. ——— Kaliumrhodizonat in Wasser + 100 Mol. H_2SO_4 (farblos).
II. – – – „ „ „ „ (orange).

kann, da sie sich beim Verdünnen mit Wasser entfärbt, keine Krokonsäure enthalten.

Ob dieser Farbenumschlag durch eine Hydratation der Säure oder durch konstitutionelle oder strukturelle Veränderungen hervorgerufen wird, läßt sich nicht entscheiden. Für die letztere Möglichkeit sprechen die Absorptionsspektra der orangen alkalischen und der farblosen ange-

säuerten Lösung, da sie nach Tafel XI sehr verschieden voneinander sind: die orange Salzlösung hat zwei Bänder, ein tiefes zwischen $\frac{1}{\lambda} = 2000$ und $\frac{1}{\lambda} = 2400$ und ein flaches zwischen $\frac{1}{\lambda} = 2900$ und $\frac{1}{\lambda} = 3200$. Die farblose Säurelösung hat nur zwischen $\frac{1}{\lambda} = 2800$ und $\frac{1}{\lambda} = 3600$ ein Band.

Bemerkenswert ist auch der überaus ähnliche Verlauf der Kurven der Rhodizon- und der Krokonsäure (vergl. Tafeln I u. XI): die Maxima und die Minima sind bei beiden fast von derselben Lage. Dieses deutet auf die nahen Beziehungen zwischen beiden Säuren hin.

Alle Versuche, die Rhodizonsäure zu verestern oder zu acetylieren, mißlangen: bei längerem Kochen oder längerem Stehen in luftdicht verschlossenen Gefäßen gab Kaliumrhodizonat mit Dimethylsulfat, resp. Acetylchlorid eine gelbliche Lösung, aus der sich beim Verdunsten ein fast farbloser Körper abschied, jedoch in so geringer Menge, daß von einer weiteren Untersuchung abgesehen werden mußte.

Vita.

Ich, Ernst Baron von Rosen, protest. Konfession, wurde am 8./20. Juni 1884 als Sohn von Arwed Baron von Rosen in Reval in Esthland geboren. Nachdem ich die St. Annenschule in St. Petersburg absolviert hatte, studierte ich vom Herbst 1902 bis 1904 an der Universität Dorpat Naturwissenschaften und legte die Examina des I. Kursus ab. Im Herbst 1905 bezog ich die Universität Basel und ging im November nach Leipzig, wo ich mein Verbandsexamen ablegte und bis zum Herbst 1909 unter Professor Hantzsch arbeitete. Ich hörte die Vorlesungen der Herren Dozenten: Hantzsch, Wiener, Zirkel, Rinne, Fischer, Ley, Schaum, Stobbe und Fredenhagen.